

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 9 月 13 日(13.09.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/121116 A1

- (51) 国際特許分類:
C03C 10/04 (2006.01) *G09F 9/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/055279
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 1 日(01.03.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-047828 2011 年 3 月 4 日(04.03.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): レイエス ディアス マヌエル (REYES, Manuel Diaz) [ES/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 大原 盛輝 (OHARA, Seiki) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 小池 章夫 (KOIKE, Akio) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号

旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 前田 敬 (MAEDA, Kei) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 中島 哲也 (NAKASHIMA, Tetsuya) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).

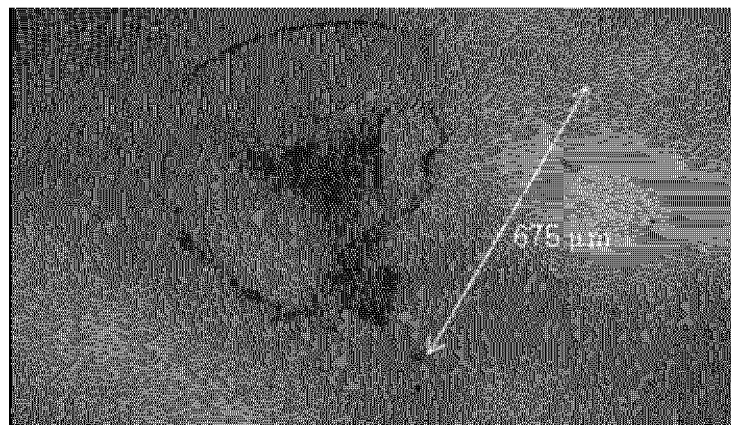
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町 1 7 番地 S I A 神田スクエア 4 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ

[続葉有]

(54) Title: CRYSTALLIZED GLASS FOR DISPLAY DEVICES

(54) 発明の名称: ディスプレイ装置用結晶化ガラス

[図2]



(57) Abstract: Provided is a cover glass for display devices, which comprises a high-strength and transparent crystallized glass. A crystallized glass for display devices, which has a transmittance (T_{400nm}) of light having a wavelength of 400 nm of more than 10% when the glass is prepared into a thickness of 1 mm, and which is produced by crystallizing a glass comprising, in mol% in terms of oxide contents, 61.5-72% of SiO_2 , 1-5.5% of Al_2O_3 , 0.5-3% of P_2O_5 , 0.5-3% of ZrO_2 , 20-35% of Li_2O and 0-5% of K_2O , wherein the total content of P_2O_5 and ZrO_2 is 1.7-5%.

(57) 要約: 高強度であり、かつ透明性を有する結晶化ガラスによるディスプレイ装置用カバーガラスの提供。厚み 1 mm における波長 400 nm の光の透過率 T_{400nm} が 10% 超であるディスプレイ装置用結晶化ガラスであって、下記酸化物基準のモル%表示で、 SiO_2 を 61.5~72%、 Al_2O_3 を 1~5.5%、 P_2O_5 を 0.5~3%、 ZrO_2 を 0.5~3%、 Li_2O を 20~35%、 K_2O を 0~5% を含み、 P_2O_5 および ZrO_2 の含有量の合計が 1.7~5% であるガラスを結晶化して得られたディスプレイ装置用結晶化ガラス。



WO 2012/121116 A1



ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨー 添付公開書類:

ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称：ディスプレイ装置用結晶化ガラス

技術分野

[0001] 本発明は、ディスプレイ装置、典型的には携帯電話、携帯情報端末（PDA）、タッチセンサ機能付タブレットパーソナルコンピュータ、タッチパネルなどの小型ディスプレイ装置のカバーガラスなどに好適な透明高強度結晶化ガラスに関する。

背景技術

[0002] 近年、携帯電話、PDA等のモバイル機器（携帯情報機器）に対しては、ディスプレイの保護ならびに美観を高めるためのカバーガラス（保護ガラス）が用いられることが多くなっている。

一方、このようなモバイル機器に対しては、軽量・薄型化が要求されている。そのため、ディスプレイ保護用に使用されるカバーガラスも薄くすることが要求されている。しかし、カバーガラスの厚さを薄くしていくと、強度が低下し、使用中または携帯中の落下などによりカバーガラス自身が割れてしまうことがあり、ディスプレイ装置を保護するという本来の役割を果たすことができなくなるという問題があった。

[0003] 上記問題を解決するためには、カバーガラスの強度を高めることが要求され、その方法としてガラス表面に圧縮応力層を形成させる手法が一般的に知られている。

ガラス表面に圧縮応力層を形成させる手法としては、軟化点付近まで加熱したガラス板表面を風冷などにより急速に冷却する風冷強化法（物理強化法）と、ガラス転移点以下の温度でイオン交換によりガラス板表面のイオン半径が小さなアルカリ金属イオン（典型的にはLiイオン、Naイオン）をイオン半径のより大きいアルカリイオン（典型的にはKイオン）に交換する化学強化法が代表的である。

[0004] 前述したようにカバーガラスの厚さは薄いことが要求されている。ところが

薄いガラス板に対して風冷強化法を適用すると、表面と内部の温度差がつきにくいために圧縮応力層を形成することが困難であり、目的の高強度という特性を得ることができない。そのため、後者の化学強化法によって強化されたカバーガラスが通常用いられている（特許文献 1 参照）。

化学強化ガラスはディスプレイ装置のカバーガラスに用いられるような薄いガラスに適用可能であるが、携帯電話、PDA など小型ディスプレイ装置のカバーガラスは軽量化のため、できるだけ薄く、かつ高強度なガラスが要求される。しかしながら、たとえば、1 mm など、通常の板厚であっても、内部に引張応力が蓄えられているため、割れるときには爆発的に割れる場合がある。

- [0005] そのため、携帯電話、携帯情報端末（PDA）など小型ディスプレイ装置のカバーガラスに用いる際にそのような問題が起こらないようにするべく化学強化ガラスの強度を制限する提案がされている（特許文献 2 参照）。すなわち、特許文献 2 においては引張応力をガラス厚みによって特定される値以下とすることが提案されている。特許文献 2 においては、引張応力はガラス表面の圧縮応力 $C S$ に比例し、また、引張応力は圧縮応力層の深さを $D O L$ 、ガラス厚みを t として $(D O L^{-1} \cdot t - 2)$ に反比例するとされているので、 $C S$ または $D O L$ を小さくする方向性を提案していると言える。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献 1：米国特許出願公開第 2008/0286548 号明細書
特許文献 2：米国特許出願公開第 2010/0035038 号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 先に述べた問題は化学強化ガラスの $C S$ を大きくしようとすれば必然的に伴うものであって従来知られていたことであり、また、引張応力と $C S$ 、 $D O L$ 、 t との関係を示す式も周知であった。

本発明は、化学強化ガラスのこのような問題を解決でき、しかも高強度であり、かつ透明性を有する結晶化ガラスによるディスプレイ装置のカバーガラスの提供などを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、下記酸化物基準のモル％表示で、 SiO_2 を61.5～72%、 Al_2O_3 を1～5.5%、 P_2O_5 を0.5～3%、 ZrO_2 を0.5～3%、 Li_2O を20～35%、 K_2O を0～5%を含有し、 P_2O_5 および ZrO_2 の含有量の合計 $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{ZrO}_2$ が1.7～5%であるガラスを結晶化して得られたディスプレイ装置用結晶化ガラス（以下、結晶化ガラスAということがある。）を提供する。

また、厚み1mmにおける波長400nmの光の透過率 $T_{400\text{nm}}$ が10%超であるディスプレイ装置用結晶化ガラスであって、下記酸化物基準のモル％表示で、 SiO_2 を61.5～72%、 Al_2O_3 を1～5.5%、 P_2O_5 を0.5～3%、 ZrO_2 を0.5～3%、 Li_2O を20～35%、 K_2O を0～5%を含有し、 $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{ZrO}_2$ が1.7～5%であるガラスを結晶化して得られたディスプレイ装置用結晶化ガラスを提供する。

[0009] また、前記ガラスの SiO_2 が62～68%、 Al_2O_3 が1～3%、 P_2O_5 が0.5～2%、 ZrO_2 が0.5～2%、 Li_2O が25～30%、 K_2O が0～3.5%、 $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{ZrO}_2$ が1.7～3.5%である前記ディスプレイ装置用結晶化ガラスを提供する。

前記ガラスの K_2O が0～2.5%である前記ディスプレイ装置用結晶化ガラスを提供する。

前記ガラスの K_2O が1%以上である前記ディスプレイ装置用結晶化ガラスを提供する。

また、前記ガラスの $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{ZrO}_2$ が2%以上である前記ディスプレイ装置用結晶化ガラスを提供する。

[0010] また、結晶化して $T_{400\text{nm}}$ が10%超であるディスプレイ装置用結晶化ガラスとされるガラス組成物であって、下記酸化物基準のモル％表示で、 SiO_2

を61.5～72%、 Al_2O_3 を1～5.5%、 P_2O_5 を0.5～3%、 ZrO_2 を0.5～3%、 Li_2O を20～35%、 K_2O を0～5%を含有し、 $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{ZrO}_2$ が1.7～5%であって着色成分を含有しないガラス組成物を提供する。

また、 SiO_2 が62～68%、 Al_2O_3 が1～3%、 P_2O_5 が0.5～2%、 ZrO_2 が0.5～2%、 Li_2O が25～30%、 K_2O が0～3.5%、 $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{ZrO}_2$ が1.7～3.5%である前記着色成分を含有しないガラス組成物（以下、母ガラス1ということがある。）を提供する。

[0011] また、 K_2O が1%以上である前記着色成分を含有しないガラス組成物を提供する。

また、 $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{ZrO}_2$ が2%以上である前記着色成分を含有しないガラス組成物を提供する。

また、結晶化してディスプレイ装置用結晶化ガラスとされるガラス組成物であって、前記着色成分を含有しないガラス組成物に着色成分を含有させたガラス組成物（以下、母ガラス2ということがある。）を提供する。

また、前記着色成分を含有しないガラス組成物または前記着色成分を含有しないガラス組成物に着色成分を含有させたガラス組成物を結晶化して得られたディスプレイ装置用結晶化ガラスを提供する。

[0012] また、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 結晶が析出している前記ディスプレイ装置用結晶化ガラスを提供する。

また、破壊靱性値 K_{IC} が $1.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上である前記ディスプレイ装置用結晶化ガラスを提供する。

また、 $T_{400 \text{ nm}}$ が10%超である前記ディスプレイ装置用結晶化ガラスを提供する。

また、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 結晶が析出しており、破壊靱性値 K_{IC} が $1.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上、 $T_{400 \text{ nm}}$ が10%超であるディスプレイ装置用結晶化ガラス（以下、結晶化ガラスBという。）を提供する。

また、厚み1mmにおける波長400～800nmの光の透過率が10%

超である前記ディスプレイ装置用結晶化ガラスを提供する。

[0013] また、前記ディスプレイ装置用結晶化ガラスからなるカバーガラスを備えたディスプレイ装置を提供する。

また、前記ディスプレイ装置を備えたモバイル機器を提供する。

また、下記酸化物基準のモル%表示で、 SiO_2 を61.5～72%、 Al_2O_3 を1～5.5%、 P_2O_5 を0.5～3%、 ZrO_2 を0.5～3%、 Li_2O を20～35%、 K_2O を0～5%を含有し、 $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{ZrO}_2$ が1～5%であるガラスであって結晶化第2ピーク温度 T_2 が755℃超であるものを、そのガラス転移点を T_g として($T_g + 40^\circ\text{C}$)～($T_g + 100^\circ\text{C}$)の温度に1時間以上保持し、その後($T_2 - 70^\circ\text{C}$)～($T_2 - 5^\circ\text{C}$)の温度に1時間以上保持して結晶化することを特徴とする結晶化ガラスの製造方法を提供する。

[0014] また、下記酸化物基準のモル%表示で、 SiO_2 を62～68%、 Al_2O_3 を1～3%、 P_2O_5 を0.5～2%、 ZrO_2 を0.5～2%、 Li_2O を25～30%、 K_2O を0～2.5%を含有し、 $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{ZrO}_2$ が1.5～3.5%であるガラスを、そのガラス転移点を T_g として($T_g + 40^\circ\text{C}$)～($T_g + 80^\circ\text{C}$)の温度に1時間以上保持し、その後750～820℃の温度に1時間以上保持して結晶化することを特徴とする結晶化ガラスの製造方法を提供する。

また、 T_g が520℃未満である前記結晶化ガラスの製造方法を提供する。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、高強度であり、かつ透明性を有する結晶化ガラスが提供され、この結晶化ガラスは、爆発的に割れる場合があるという化学強化ガラスの難点を回避することができる。

また、化学強化ガラスを厚さが0.4mm以下など特に薄いカバーガラスに用いようとするとき内部引張応力が高くなりすぎるため、表面圧縮応力をあげることができない、あるいは表面圧縮層を所定の深さまで深くできない、

などの問題が生じる。これに対し、本発明によれば結晶化ガラスをディスプレイ装置のカバーガラスに用いることができるので、カバーガラスを薄くしても高強度を維持することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]後述する例1の場合を例にして結晶化第1ピーク温度 T_1 、結晶化第2ピーク温度 T_2 を説明する図であり、横軸は温度（単位：℃）、縦軸は示差熱分析装置の出力（単位： μV ）である。なお、図中の T_g はガラス転移点、 Θ_N は核生成熱処理温度、 Θ_C は結晶成長熱処理温度であり、その概略温度をそれぞれ該当する点線で示す。

[0017] [図2]後述する例1の結晶化ガラス板の上にサンドペーパーの擦り面が下になるようにして載せ、質量が28gの球状のステンレス鋼を50cmの高さから落下させたときの結晶化ガラス板表面の写真である。

[図3]モル百分率表示組成が SiO_2 ：73%、 Al_2O_3 ：7%、 MgO ：6%、 Na_2O ：14%であるガラス板をイオン交換した化学強化ガラス板の上にサンドペーパーの擦り面が下になるようにして載せ、質量が28gの球状のステンレス鋼を3cmの高さから落下させたときの化学強化ガラス板表面の写真である。

発明を実施するための形態

[0018] 本発明のディスプレイ装置用結晶化ガラス（以下、本発明の結晶化ガラスという。）は $Li_2Si_2O_5$ 結晶が析出しているものであることが好ましく、結晶化ガラスBにおいては $Li_2Si_2O_5$ 結晶が析出している。 $Li_2Si_2O_5$ 結晶が析出しているものでないと、高強度でありかつ透明性を有するものとなりにくい。

また、 $Li_2Si_2O_5$ 結晶が析出している結晶化ガラスである場合、主たる結晶相が $Li_2Si_2O_5$ 結晶であることが好ましい。主たる結晶相とは、結晶が1種類しか析出していない場合は、その結晶のことを指し、結晶が複数析出している場合は、結晶の占める割合が多い結晶相を指す。通常、結晶析出の有無は粉末X線回折法で調べられ、結晶の占める割合は体積割合で表わさ

れる。

[0019] 本発明の結晶化ガラスは、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 結晶の占める割合が50%以上であることが好ましい。 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 結晶は、比較的透明性を維持しながら高強度を有するための結晶である。前記割合はより好ましくは60%以上、さらに好ましくは70%以上である。

同じ $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系の結晶として Li_2SiO_3 結晶があるが、 Li_2SiO_3 結晶が析出した場合、透明性は維持できるものの高強度になりにくい。 Li_2SiO_3 結晶の占める割合は20%以下が好ましく、10%以下がより好ましく、実質的に存在しないことが特に好ましい。

[0020] 本発明の結晶化ガラスは、 $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ 結晶などの $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系の結晶が占める割合が20%以下であることが好ましい。 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系の結晶としては、ペタライト、スポジュメン、ユークリプタイトなどがあるが、これらの結晶が析出した場合、透明性と高強度の少なくともどちらか一方が達成されにくい。上記割合は10%以下がより好ましく、実質的に存在しないことが特に好ましい。本発明の結晶化ガラスには典型的には $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ 結晶は析出していない。

[0021] 結晶の占める割合は、以下のように測定する。結晶化ガラスを粉砕後、内部標準、例えば、 α -石英を所定の割合混ぜたのち、粉末X線回折を測定する。得られた粉末X線回折データを粉末X線回折パターン総合解析ソフトウェア、例えば、RIGAKU社製JADEを用いて、各結晶相の割合を求める。実質的に存在しないとは、結晶相の割合が0となる場合である。

[0022] 本発明の結晶化ガラスは、破壊靱性値 K_{IC} が $1.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上であることが好ましく、結晶化ガラスBにおいては K_{IC} は $1.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上である。 K_{IC} が $1.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 未満だと、割れやすくなるおそれがある。 K_{IC} は典型的には $1.25 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上、より好ましくは $1.3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上、さらに好ましくは $1.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上、特に好ましくは $1.6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上である。一方、 K_{IC} は4.0以下が好ましく、3.0以下がより好ましい。 K_{IC} が4.0超では切断が極めて困難になるお

それがある。

[0023] K_cはたとえば次のように測定する。すなわち、JIS-R1607に基づきIF法により、ビッカース硬度計にて2kgf=19.6Nの荷重にて乾燥窒素雰囲気下でビッカース圧子を押し込み、クラックの長さや圧痕の長さを測定し、圧痕の長さからビッカース硬度を求め、次の式からK_cを算出する。

$$K_c = 0.018 \times (E/H_v)^{1/2} \times (P/C^{3/2})$$

ここでEはヤング率(GPa)、H_vはビッカース硬度(GPa)、Pは押し込み荷重(N)、Cはクラック長さの平均の半分(m)である。

[0024] 本発明の結晶化ガラスは、波長400nmの光の厚さ1mm当たりの透過率T_{400nm}が10%超であることが好ましく、結晶化ガラスBにおいては10%超である。T_{400nm}が10%以下だと、散乱などにより透過光が少なくなり、ディスプレイ装置のカバーガラスなどとして用いた際に像が見えにくくなる。T_{400nm}はより好ましくは30%以上、さらに好ましくは50%以上、特に好ましくは60%以上である。なお、本明細書で波長400nmの光の透過率を問題にするのは、ガラス中に結晶粒子が析出している透明結晶化ガラスでは通常400nmでの透過率が400~800nmの可視域で最も透過率が低く、したがって透明性の評価に最も適切であると考えからである。

[0025] 本発明の結晶化ガラスは、厚み1mmにおける波長400~800nmの光の透過率が10%超であることが好ましく、より好ましくは30%以上、さらに好ましくは50%以上、特に好ましくは60%以上である。

本発明の結晶化ガラスは、50~350℃における平均線膨張係数 α が $40 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以上であることが好ましい。 α が $40 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 未満だと、フレームを含むディスプレイ装置部材との熱膨張係数差が大きく、ディスプレイ装置に応力を誘起し、ゆがみや表示ムラを起こす可能性があり、好ましくは $50 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以上である。また、 α が $80 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましい。 α が $80 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 超だと、ディスプレイ装置基板として用いられるガラス基板との熱膨張係数差が大きく、同様にゆがみや表示

ムラを起こす可能性があり、好ましくは $70 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以下である。

[0026] 本発明の結晶化ガラスは、ヤング率 E が 100 GPa 以上であることが好ましい。 E が 100 GPa 未満だと、破壊靱性が小さくなり、強度が低下する可能性があり、より好ましくは 105 GPa 以上である。また E は 120 GPa 以下であることが好ましい。 E が 120 GPa 超だと、脆さが大きくなり、クラックが発生しやすくなることから、加傷強度が低くなる可能性があり、より好ましくは 110 GPa 以下である。

[0027] 本発明の結晶化ガラスは、ビッカース硬度 H_v が 7 GPa 以上であることが好ましい。 H_v が 7 GPa 未満だと、物体との接触でキズが生成しやすくなる可能性があり、より好ましくは 7.5 GPa 以上である。また H_v は 10 GPa 以下であることが好ましい。 H_v が 10 GPa 超だと、脆さが大きくなり、クラックが発生しやすくなることから、加傷強度が低くなる可能性があり、より好ましくは 9 GPa 以下である。

次に、結晶化されて結晶化ガラス A が得られるところのガラス（以下、本発明のガラスということがあり、このような結晶化されるべきガラスを母ガラスという。）、母ガラス 1 および母ガラス 2 の組成について、モル百分率表示含有量を用いて説明する。本発明のガラスは本発明の結晶化ガラスの製造方法においても用いられるガラスである。そのガラス転移点 T_g は典型的には 520°C 未満であり、たとえば $400 \sim 510^\circ\text{C}$ である。

[0028] SiO_2 は 61.5% 以上である。 SiO_2 はガラスの骨格を構成する成分であり、本発明の結晶化ガラスの主たる結晶相として好ましい $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 結晶の構成成分である。 SiO_2 が 61.5% 未満ではガラスの粘性が低下し析出結晶を微細な結晶とするのが困難になる、または、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 結晶以外の結晶が析出しやすくなって高強度と透明性の両立が困難になるおそれがあり、好ましくは 62% 以上、より好ましくは 63% 以上、特に好ましくは 64% 以上、典型的には 64.5% 以上である。

SiO_2 は 72% 以下である。 SiO_2 が 72% 超ではガラスの粘性が増大し溶融性が著しく低下する、石英などの SiO_2 結晶が析出しやすくなって高

強度と透明性の両立が困難になるおそれがあり、好ましくは70%以下、さらに好ましくは68%以下、特に好ましくは67%以下、典型的には66.5%以下である。

[0029] Al_2O_3 は1%以上であり、ガラスの分相を抑制し散乱による透明性悪化を防ぐ成分である。 Al_2O_3 が1%未満では透明性が低下するおそれがあり、好ましくは1.5%以上である。

Al_2O_3 は5.5%以下である。 Al_2O_3 が5.5%超では $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系の結晶が多量に析出しやすくなり、透明性と高強度の両立が困難になるおそれがあり、好ましくは5%以下、より好ましくは4%以下、典型的には3%以下である。

P_2O_5 は0.5%以上であり、核形成剤として寄与する成分である。 P_2O_5 が0.5%未満では析出結晶として微細な結晶が得にくくなり、透明性が低下するおそれがあり、好ましくは1%以上である。

[0030] P_2O_5 は3%以下である。 P_2O_5 が3%超では、結晶化率が低下し、強度が低下するおそれがあり、好ましくは2.5%以下、典型的には2%以下である。

ZrO_2 は0.5%以上である。 ZrO_2 は核形成剤として寄与する成分であり、0.5%未満では微細な結晶が得にくくなり、透明性が低下するおそれがある。 ZrO_2 は好ましくは1%以上である。

ZrO_2 は3%以下であることが好ましい。 ZrO_2 が3%超では、 ZrO_2 結晶が析出しやすくなり、透明性が悪化するおそれがあり、好ましくは2.5%以下、より好ましくは2%以下、典型的には1.8%以下である。

[0031] P_2O_5 および ZrO_2 の含有量の合計 $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{ZrO}_2$ は1.7%以上である。 P_2O_5 および ZrO_2 はいずれも核形成剤として寄与する成分であるが、両者を共存させることにより、析出結晶としてより微細な結晶が得やすくなる。その合計が1.7%未満では、結晶化率が低下して所望の強度が得にくくなる、あるいは温度を上げて結晶化率を上げようとする透明性が得られないおそれがあり、好ましくは2%以上である。

$P_2O_5 + ZrO_2$ は5%以下である。 $P_2O_5 + ZrO_2$ が5%超では均質性が悪化し、透明性が悪化するおそれがあり、好ましくは4.5%以下、さらに好ましくは4%以下、典型的には3.5%以下である。

[0032] Li_2O は20%以上である。 Li_2O は本発明の結晶化ガラスの主たる結晶相として好ましい $Li_2Si_2O_5$ 結晶の構成成分であり、20%未満では $Li_2Si_2O_5$ 結晶が析出しにくくなり、高強度と透明性の両立が困難になるおそれがあり、好ましくは23%以上、特に好ましくは25%以上である。

Li_2O は35%以下である。 Li_2O が35%超では、ガラスの粘性が低下し析出結晶を微細な結晶とするのが困難になり、透明性が悪化するおそれがあり、好ましくは30%以下、典型的には28.5%以下である。

[0033] K_2O はクリストバライトなどの SiO_2 結晶の析出を抑制し、高強度と透明性を両立しやすくする成分であり、必須ではないが添加してもよい任意成分である。 K_2O を添加する場合は、0.5%以上であることが好ましく、より好ましくは1%以上である。失透をしにくくさせてガラスの成形性を向上させたい場合などには K_2O は2%以上であることが好ましく、2.5%以上であることがより好ましい。

K_2O は含有する場合であってもその含有量は5%以下である。5%超では $Li_2Si_2O_5$ 結晶が析出しにくくなり、高強度と透明性の両立が困難になるおそれがある。より好ましくは4%以下、典型的には3.5%以下である。強度を向上させたい場合などには K_2O は3%以下であることが好ましく、典型的には2.5%以下である。

[0034] Si と Li の原子数比 $SiO_2 / (Li_2O / 2)$ は1.0以上であることが好ましい。同比が1.0未満では本発明の結晶化ガラスの主たる結晶相として好ましい $Li_2Si_2O_5$ 結晶を析出した時の残存ガラス相に、ガラスの骨格を構成する成分である SiO_2 の割合が少なくなり、高強度が得られなくなるおそれがあり、好ましくは、1.1以上、より好ましくは1.2以上である。一方、好ましくは、1.8以下、より好ましくは1.6以下である。同比が1.8超では、結晶の占める割合が低下し、強度が低下する。

Si と Li の原子数比と $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{ZrO}_2$ の積 $(\text{P}_2\text{O}_5 + \text{ZrO}_2) \times \text{SiO}_2 / (\text{Li}_2\text{O} / 2)$ は 2.8 ~ 3.8 % であることが好ましい。同積が 2.8 % 未満では結晶の析出が不十分となって高強度が得られなくなるおそれがあり、より好ましくは 3.0 以上、より好ましくは 3.1 以上であり、3.8 % 超ではガラスが分相し高透過が得られなくなるおそれがあり、より好ましくは 3.6 % 以下ある。

[0035] 本発明のガラスの典型的な態様として、 SiO_2 が 62 ~ 68 %、 Al_2O_3 が 1 ~ 3 %、 P_2O_5 が 0.5 ~ 2 %、 ZrO_2 が 0.5 ~ 2 %、 Li_2O が 25 ~ 30 %、 K_2O が 0 ~ 2.5 %、 $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{ZrO}_2$ が 1.7 ~ 3.5 % であるものが挙げられる。

本発明のガラスは本質的に上記成分からなるが本発明の目的を損なわない範囲でそれ以外の成分を含有してもよい。その場合そのような成分の含有量の合計は好ましくは 5 % 以下であり、より好ましくは 3 % 以下、典型的には 1 % 未満である。

たとえば、 In_2O_3 、 Ga_2O_3 、 SnO_2 、 BaO を含有する場合はそれぞれ 1 % 以下、1 % 以下、2 % 以下、1 % 以下であることが好ましい。また、 La_2O_3 を含有する場合は 0.4 % 以下でなければ本発明の目的が損なわれる場合がある。

[0036] 母ガラス 1 は本質的に上記成分からなるが本発明の目的を損なわない範囲でそれ以外の成分であって着色成分でないものを含有してもよい。その場合そのような成分の含有量の合計は好ましくは 5 % 以下であり、より好ましくは 3 % 以下、典型的には 1 % 未満である。本発明でいう着色成分とは通常ガラスを着色する成分として知られているものであってこれまでに挙げた成分以外のものをいう。たとえば、 Fe 、 Ni 、 Cr 、 Co 、 Cu 、 Ti 、 V 、 Mn 、 Mo 、 Ag 、 Au 、 Pt などの遷移金属、 Ce 、 Nd 、 Sm 、 Er 、 Tm 、 Pr などの希土類元素、 Se 、 Cd など、またはそれらの酸化物が挙げられる。典型的には Fe 、 Ni 、 Cr 、 Co 、 Cu 、 Ti 、 V 、 Mn 、 Mo 、 Ce 、 Nd 、 Sm 、 Er 、 Tm 、 Pr 、 Cu 、 Ag 、 Au 、 Pt 、 Se

、およびC dからなる群から選ばれる1以上の金属または同群から選ばれる1以上の金属の酸化物である。

母ガラス2は本質的に上記成分からなり、母ガラス1に着色成分を含有させたものである。

[0037] 次に、本発明の結晶化ガラスを製造する方法について例示的に説明する。

まず、所定の組成となるようにガラス原料を調合し、均一に混合した後、ガラス原料を溶融炉にて溶融する。清澄剤としては、 SO_3 、 SnO_2 、 Cl など周知の清澄剤を少なくとも1種類以上使用する。溶融温度はたとえば1200～1780℃であり、設備の負荷を抑えたい場合などには1250～1650℃が好ましく、生産性を高くしたい場合などには500～1780℃が好ましく、より好ましくは1550～1750℃であり、これらの温度でたとえば2～24時間溶融を行う。なお、ガラス溶融時に減圧しながら脱泡してもよい。その後成形、徐冷を行い、母ガラスとする。なお、この母ガラスは本発明のガラスである。

得られた母ガラスを熱処理（結晶化）することによって結晶化ガラスを得る。熱処理は、結晶核生成と結晶成長の2段階とすることが好ましい。本発明の結晶化ガラスの製造方法はそのようなものである。

[0038] 結晶核生成のための熱処理は、そのガラスのガラス転移点を T_g として、 $(T_g + 40^\circ\text{C}) \sim (T_g + 100^\circ\text{C})$ の温度範囲にて行うことが好ましい。 $(T_g + 100^\circ\text{C})$ 超の温度では、結晶成長が生じるため、結晶が粗大化する、不均質になるなどにより透明性が悪化するおそれがあり、典型的には $(T_g + 80^\circ\text{C})$ 以下である。温度が $(T_g + 40^\circ\text{C})$ 未満では結晶核生成が不十分となり、透明性と強度の両立が困難になるおそれがある。

[0039] 結晶核生成のための熱処理時間は1時間以上であることが好ましい。1時間未満では、結晶核生成が不十分となり、透明性と強度の両立が困難になるおそれがある。より好ましくは2時間以上または3時間以上である。また、結晶核生成のための熱処理時間は24時間以下であることが好ましい。24時間超では結晶成長が不均質になるなどにより透明性が悪化するおそれがある。

る。より好ましくは12時間以下である。

また、結晶核生成のための熱処理は、上記好ましい結晶核生成のための熱処理であって、そのガラスを10℃/分にて測定した場合の示差熱分析の結晶化第1ピーク温度を T_1 として、($T_1 - 50^\circ\text{C}$)以下の温度にて行うものであることがより好ましい。本発明の結晶化ガラスでは、結晶化第1ピーク温度にて析出する結晶が Li_2SiO_3 である可能性が高く、($T_1 - 50^\circ\text{C}$)超の温度で熱処理を行うと、 Li_2SiO_3 が多量に析出し、透明性と強度の少なくとも一方を損なわせる可能性がある。

[0040] 結晶成長のための熱処理は、そのガラスを10℃/分にて測定した場合の示差熱分析の結晶化第2ピーク温度を T_2 として T_2 が755℃超である場合、($T_2 - 70^\circ\text{C}$) ~ ($T_2 - 5^\circ\text{C}$)の温度範囲にて行うことが好ましい。($T_2 - 70^\circ\text{C}$)未満の温度では、結晶化率が低くなり、高強度が得にくいおそれがある。また、結晶成長のための熱処理は、($T_2 - 5^\circ\text{C}$)以下であることが好ましい。($T_2 - 5^\circ\text{C}$)超だと透明性が得にくくなるおそれがある。この場合、 Li_2SiO_3 の析出を抑制する観点からは、 T_2 は好ましくは790℃以上、より好ましくは820℃以上である。

[0041] また、結晶成長のための熱処理は、750℃~850℃の温度範囲で行うことが好ましい。温度が750℃未満では、 Li_2SiO_3 が多量に析出して透明性と強度の少なくとも一方が損なわれるおそれがあり、より好ましくは770℃以上である。温度が850℃超では結晶サイズが大きくなって透明性が損なわれるおそれがあり、より好ましくは830℃以下、さらに好ましくは820℃以下である。

結晶成長のための熱処理時間は1時間以上であることが好ましい。熱処理時間が1時間未満では、結晶化率が低くなり、高強度が得にくくなるおそれがあり、より好ましくは1.5時間以上である。また、結晶成長のための熱処理時間は24時間以下であることが好ましい。熱処理時間が24時間超だと透明性が得にくくなるおそれがあり、より好ましくは12時間以下、特に好ましくは6時間以下である。

[0042] ガラスの示差熱分析の結晶化第1ピーク温度 T_1 および結晶化第2ピーク温度 T_2 は次のように測定する。すなわち、本発明の結晶化ガラスの母ガラスを粉砕し、ふるいを用いて粒径が $4.4\ \mu\text{m}$ と $5.3\ \mu\text{m}$ の間に入るものだけを抽出し、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ にて示差熱分析装置を用いて測定する。

実施例

[0043] 表1～4の例1～23、28～39の SiO_2 から La_2O_3 または K_2O までの欄にモル％表示で示す組成になるように、酸化物、水酸化物、炭酸塩、硫酸塩等一般に使用されているガラス原料を適宜選択し、ガラスとして300gとなるように秤量および混合した。ついで、白金製るつぼに入れ、 1600°C の抵抗加熱式電気炉に投入し、3時間熔融し、脱泡、均質化した後、型材に流し込み、ガラス転移点から 30°C 程度高い温度にて1時間保持後、毎分 1°C の冷却速度にて室温まで冷却してこれら例のガラスを得た。なお、表中の「P+Zr」は $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{ZrO}_2$ を略記したものである。

[0044] これらガラスのガラス転移点 T_g （単位： $^\circ\text{C}$ ）、結晶化第1ピーク温度 T_1 （単位： $^\circ\text{C}$ ）、結晶化第2ピーク温度 T_2 （単位： $^\circ\text{C}$ ）を次のようにして測定した。結果を表1～4の該当欄に示す。なお、例10、21、22の T_g は計算によって求めた値である。

T_g ：得られたガラスの一部を用いて直径5mm、長さ20mmの円柱状サンプルを作製し、ブルカー・エイエックスエス社製熱膨張計TD5010SAを用いて $5^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で測定し、ガラス転移点を求めた。

[0045] T_1 、 T_2 ：得られたガラスの一部を粉砕し、ふるいを用いて粒径が $4.4\ \mu\text{m}$ と $5.3\ \mu\text{m}$ の間に入るものだけを抽出した。この抽出されたガラス粉末を昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ にてブルカー・エイエックスエス社製示差熱分析装置TG-DTA2020SAを用いて、結晶化第1ピーク温度 T_1 および結晶化第2ピーク温度 T_2 を読み取った。なお、ピーク温度はピークの最高地点すなわち最高点になるところの温度である。

次いで、これらガラスを表の Θ_N に示す核生成熟処理温度（単位： $^\circ\text{C}$ ）にて t_N に示す核生成熟処理時間（単位：時間）保持したのち、 Θ_C に示す結晶成

長熱処理温度（単位：℃）にて t_c に示す結晶成長熱処理時間（単位：時間）保持し、その後室温まで冷却して結晶化ガラスを作製した。熱処理時の加熱、冷却はともに毎分 10°C の速度にて行った。なお、例 31 については θ_N までは $150^\circ\text{C}/\text{時間}$ 、 θ_N から θ_c までは $150^\circ\text{C}/\text{時間}$ の速度で昇温した。

[0046] 得られた結晶化ガラスについて析出結晶を、 $\text{Cu K}\alpha$ 線を用いる粉末 X 線回折法で調べた結果、例 1～23、28～37、39 のいずれについても主たる結晶すなわち回折ピーク強度が最も大きい析出結晶は $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 結晶であり、その他の結晶の回折ピークは認められなかった。例 38 についても $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 結晶の析出が認められたが主たる結晶は $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ 結晶であり、それら以外の結晶の回折ピークは認められなかった。

[0047] また、得られた結晶化ガラスについて破壊靱性値 K_c （単位： $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ）、厚み 1mm における波長 400nm の光の透過率 $T_{400\text{nm}}$ （単位：%）、厚み 1mm における波長 $400\sim 800\text{nm}$ の光の透過率の最小値 $T_{\min}$ （単位：%）、 $50\sim 350^\circ\text{C}$ における平均線膨張係数 α （単位： $10^{-7}/^\circ\text{C}$ ）、ヤング率 E （単位： GPa ）およびビッカース硬度 H_v （単位： GPa ）を次のようにして測定した。結果を表 1～4 の該当欄に示す。なお、例 2～5、7、9、10、14、18、19、21～23 の H_v は計算によって求めた値である。

[0048] K_c ： JIS-R1607 に基づき、約 $20\text{mm}\times 20\text{mm}\times$ 厚さ約 1mm で、上下面が鏡面加工された板状サンプルを作製し、ビッカース硬度計にて 2kgf の荷重でビッカース圧子を押し込み、先に述べたように IF 法により破壊靱性値を求めた。

$T_{400\text{nm}}$ 、 $T_{\min}$ ：約 $20\text{mm}\times 20\text{mm}\times$ 厚さ約 1mm で、上下面が鏡面加工された板状サンプルを作製し、パーキン・エルマー社製紫外可視近赤外分光光度計 $\text{Lambda}950$ を用いて波長 $400\sim 800\text{nm}$ の分光透過率曲線を取得し、波長 400nm の光の厚さ 1mm 当たりの透過率およびこの波長範囲の透過率の最小値を求めた。なお、いずれのサンプルの分光透過率曲線においても透過率が最小となる波長は 400nm であった。

[0049] α : 直径 5 mm、長さ 20 mm の円柱状サンプルを作製し、ブルカー・エイエックスエス社製熱膨張計 TD5010SA を用いて 5℃/分の昇温速度で測定し、50～350℃における平均線膨張係数を求めた。

E : 4 cm×4 cm のガラス板を作製しその両面が平行になるように研磨して、厚さを 10 mm 程度とした試料について、超音波パルス法によりヤング率を測定した。

Hv : 約 20 mm×約 20 mm×厚さ約 1 mm で、上下面が鏡面加工された板状サンプルを作製し、ビッカース硬度計にて 100 gf の荷重でビッカース圧子を押し込み、ビッカース硬度を求めた。

例 1～23 は実施例、例 28～39 は比較例または参考例である。例 24～27 も Kc および T_{400nm} または T_{min} が大きい本発明の実施例であり、例 40 は比較例である。

[0050] [表1]

例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	66.1	66.1	66.1	66.1	66.1	65.4	65.4	65.0	65.3	65.3
Al ₂ O ₃	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	2.5	2.5	4.7	2.5	2.5
P ₂ O ₅	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
ZrO ₂	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
Li ₂ O	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.5
K ₂ O	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	0	1.8	1.8
In ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.2
La ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0.2	0
P+Zr	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.7	2.7	2.7	2.6	2.6
T _g	475	475	475	475	475	485	485	492	479	477
T ₁	628	628	628	628	628	641	641	648		
T ₂	847	847	847	847	847	853	853	728		
Θ_N	537	540	537	540	495	537	536	588	606	588
t _N	4	4	2	4	10	4	4	4	4	4
Θ_C	800	790	830	790	847	800	790	800	800	800
t _C	4	4	2	6	10	4	4	4	4	4
Kc	1.38	1.28	1.51	1.27	1.70	1.44	1.32	1.27	1.47	1.29
T_{400nm}	61	61	25	60	15	63	62	33	39	48
T_{min}	61	61	25	60	15	63	62	33	39	48
α	67					66		66		
E	106	106	110	106	108	108	100	106	105	102
Hv	8.9	7.1	6.9	7.1	6.9	8.3	8.0	6.6	7.2	6.9

[0051] [表2]

例	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
SiO_2	62.0	65.6	65.3	65.3	65.1	65.1	64.8	65.4	65.3	65.3
Al_2O_3	1.8	1.9	1.8	1.8	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
P_2O_5	2.0	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
ZrO_2	1.4	2.0	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.5	1.4
Li_2O	31.0	27.4	27.3	27.3	27.5	27.5	27.3	27.6	27.6	27.5
K_2O	1.8	1.8	3.0	3.0	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
Ga_2O_3	0	0	0	0	0.5	0.5	0	0	0	0
SnO_2	0	0	0	0	0	0	1.0	0	0	0
BaO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.2
La_2O_3	0	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0
$\text{P} + \text{Zr}$	3.3	3.3	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.7	2.6
T_g	478	471	478	478	482	482	493	481	484	479
T_1	598	633	647	647	626	626	649	635	642	628
T_2	818	858	876	876	826	826	843	843	852	831
Θ_N	537	537	537	580	532	537	580	540	537	529
t_N	4	4	4	1	4	4	4	4	4	4
Θ_C	788	800	790	800	774	800	830	800	800	778
t_C	4	4	4	4	4	4	4	1	2	4
K_c	1.30	1.63	1.35	1.43	1.22	1.49	1.42	1.32	1.40	1.40
T_{400nm}	69	12	72	59	80	57	51	64	66	61
T_{min}	69	12	72	59	80	57	51	64	66	61
α										
E	113	104	107	107	103	105	94	109	109	110
H_v	6.6	6.25	6.9	7.0	6.9	7.0	6.8	7.0	6.9	6.9

[0052]

[表3]

例	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
SiO_2	66.5	66.5	67.3	65.3	64.3	65.0	64.0	75.0	61.0	67.0
Al_2O_3	2.5	2.5	1.9	3.9	2.7	2.2	1.8	0.5	3.0	1.9
P_2O_5	1.3	1.3	1.3	1.3	1.5	1.3	1.5	0.5	0.5	1.3
ZrO_2	1.4	1.4	1.4	0.9	1.7	1.5	1.4	3.0	0.5	0
Li_2O	26.5	26.5	28.1	28.1	27.6	26.0	26.3	20.0	35.0	27.9
K_2O	1.9	1.9	0.0	0.5	2.2	4.0	5.0	1.0	0	1.9
$\text{P} + \text{Zr}$	2.6	2.6	2.7	2.2	3.2	2.8	2.9	3.5	1.0	1.3
T_g	490	490	486	487	471	445	430	510	464	473
T_1			651	642	631			815	657	632
T_2			802	764	792			868	769	847
Θ_N	536	536	500	569	537	540	540	537	537	537
t_N	4	4	4	3	2	4	4	4	4	4
Θ_C	790	820	790	743	800	800	800	800	800	800
t_C	4	1	4	2	4	4	4	4	4	4
K_c	1.34	1.31	1.27	1.36	1.30	1.4	1.2			1.65
T_{400nm}	70	68	26	30	54	65	55	0.2	0.1	3
T_{min}	70	68	26	30	54	65	55	0.2	0.1	3
α				65	66					
E	104	104	108	108	105	118	119			115
H_v	6.8	7.0	7.1	8.3	8.1					6.7

[0053]

[表4]

例	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
SiO_2	67.0	66.3	65.1	66.9	67	65.6	62.4	65.0	65.8	62.1
Al_2O_3	1.9	0.9	2.5	1.9	1.9	1.8	1.9	4.7	1.9	2.9
P_2O_5	1.3	1.3	1.3	0	1.3	2.0	1.3	1.3	3.0	0.7
ZrO_2	0	1.4	1.4	1.4	0	1.4	1.4	1.4	0	0.8
Li_2O	27.9	27.7	27.5	28.0	28.0	27.4	31.2	27.6	27.5	33.0
K_2O	1.9	1.9	1.8	1.9	1.9	1.8	1.8	0	1.8	0.5
La_2O_3	0	0.5	0.5	0	0	0	0	0	0	0
$\text{P} + \text{Zr}$	1.3	2.7	2.6	1.4	1.3	3.3	2.6	2.7	3.0	1.5
T_g	472	483	481	480	473	485	477	492	475	437
T_1	644	621		701	632	662	670	648		658
T_2	852	842			847	856	865	728		710
Θ_N	700	605	606	537	537	537	606	582	540	537
t_N	2	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Θ_C	850	800	800	800	800	826	800	706	850	807
t_C	2	4	4	4	4	4	4	4	4	4
K_c	1.60		1.54		1.68	1.58	1.50	1.10	1.93	1.31
T_{400nm}	0.2	0.4	0.2	0.3	3	3	0	84	0.2	5
T_{min}	0.2	0.4	0.2	0.3	3	3	0	84	0.2	5
α								66		67
E	94	117	108	108	115	104	108	108	95	110
H_v			7.1		6.7	6.3	7.0	7.0		8.3

[0054] また、大きさが50mm×50mm、厚みが0.6mmである例1の結晶化ガラス板と、モル百分率表示組成が SiO_2 :73%、 Al_2O_3 :7%、 MgO :6%、 Na_2O :14%であり、大きさが50mm×50mm、厚みが0.6mmであるガラス板を425℃の硝酸カリウムに11時間40分間浸漬してイオン交換した化学強化ガラス板を用意した。

これら結晶化ガラス板および化学強化ガラス板を試料として、サンドペーパーを用いる次のような落球強度試験を行った。すなわち、試料を花崗岩からなる基台上に載せ、その試料の上面にP30(JIS R6252:2006年)のサンドペーパーをその擦り面が下になるようにして試料の上に載せた状態で、サンドペーパーの上面に直径0.75インチ、質量28gのステンレス鋼の球を落下させ、試料が破壊する落下高さを測定した。なお、結晶化ガラス板については、破壊していないがその表面に目視で確認できる傷がついた状態が認められたときの落下高さを測定した。

[0055] この測定を各10回繰り返し落下高さの平均を計算したところ、化学強化ガラス板が破壊する落下高さは3cmであったのに対し、結晶化ガラス板は落下高さが43cmで傷がつくが破壊することはなく非常に強い強度を示した。なお、この化学強化ガラス板について落下高さ40cmの落球強度試験を行うと50個以上の破片となってそれらが約50cm四方に飛び散る。

[0056] 図2に落下高さ50cmの落球強度試験で傷ついた結晶化ガラス板表面の顕微鏡写真を示す。約675 μ mの長さの微小なクラックが存在し、これは目視でも確認できるが、割れ現象は認められない。図中の黒く見える部分は、図3でも同じであるが、種々のクラックによって生じた微小な空隙である。

これに対し、図3に落下高さ3cmの落球強度試験で傷ついた化学強化ガラス板表面の顕微鏡写真を示す。球の落下場所に割れの原因となる約600 μ mの長さの深いクラックが発生していることがわかる。

このように本発明の結晶化ガラスを用いれば化学強化ガラス板であれば割れてしまうような衝撃が加わっても割れることはなく、また傷もつきにくい。このことから、ディスプレイ装置の保護に用いられる本発明の結晶化ガラスの効用がわかる。

[0057] なお、前記落球強度試験が先に述べたような構成を有するのは次のような理由による。

使用者がフラットパネルディスプレイ装置を誤って落下させた場合などカバーガラスに衝撃を与えた際に、化学強化したカバーガラスであっても、圧縮応力層を突き抜ける傷を起点にガラスが比較的遅い速度で割れるスロークラックが生じることがある（以下、このようなガラスの割れ方をスロークラック割れと呼ぶ。）。なお、このスロークラック割れは、一般的に割れ破片が少なく、最も典型的には破壊起点から一本のクラックが延びてカバーガラスが2つに割れる現象である。

特に、立てかけて使用することの多いタッチセンサ機能付タブレットPCにおいては、使用者が誤ってタッチセンサ機能付タブレットPCを倒してし

まった場合など通常は割れるほどではない衝撃をカバーガラスに与えた際に、化学強化したカバーガラスであっても、割れが発生することが報告されている。この割れはスロークラック割れであると考えられる。

- [0058] 従来問題にされていなかったスロークラック割れも評価できるようにすることを目的としたものが前記落球強度試験である。すなわち、前記落球強度試験は、タブレットＰＣのカバーガラスが通常は割れるほどではない衝撃で割れるのはアスファルトコンクリートに含まれる砂など鋭角形状のものが破壊起点となっていると考え、そのような砂と同様の鋭角度合いの研磨材をその擦り面に有するＰ３０のサンドペーパーを試料に載せた状態で落球強度試験を行うようにしたものである。

産業上の利用可能性

- [0059] 本発明の透明高強度結晶化ガラスは、ディスプレイ装置、典型的には携帯電話、携帯情報端末（ＰＤＡ）、タッチセンサ機能付タブレットパーソナルコンピュータ、タッチパネルなどの小型ディスプレイ装置のカバーガラスなどに広範に使用できる。
- [0060] なお、２０１１年３月４日出願された日本特許出願２０１１－０４７８２８号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

- [請求項1] 厚み1 mmにおける波長400 nmの光の透過率 $T_{400\text{ nm}}$ が10%超であるディスプレイ装置用結晶化ガラスであって、下記酸化物基準のモル%表示で、 SiO_2 を61.5～72%、 Al_2O_3 を1～5.5%、 P_2O_5 を0.5～3%、 ZrO_2 を0.5～3%、 Li_2O を20～35%、 K_2O を0～5%を含有し、 P_2O_5 および ZrO_2 の含有量の合計($\text{P}_2\text{O}_5 + \text{ZrO}_2$)が1.7～5%であるガラスを結晶化して得られたディスプレイ装置用結晶化ガラス。
- [請求項2] 前記ガラスの SiO_2 が62～68%、 Al_2O_3 が1～3%、 P_2O_5 が0.5～2%、 ZrO_2 が0.5～2%、 Li_2O が25～30%、 K_2O が0～3.5%、 $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{ZrO}_2$ が1.5～3.5%である請求項1に記載のディスプレイ装置用結晶化ガラス。
- [請求項3] 前記ガラスの K_2O が0～2.5%である請求項1または2に記載のディスプレイ装置用結晶化ガラス。
- [請求項4] 前記ガラスの K_2O が1%以上である請求項1、2または3に記載のディスプレイ装置用結晶化ガラス。
- [請求項5] 前記ガラスの $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{ZrO}_2$ が2%以上である請求項1～4のいずれかに記載のディスプレイ装置用結晶化ガラス。
- [請求項6] 結晶化して厚み1 mmにおける波長400 nmの光の透過率 $T_{400\text{ nm}}$ が10%超であるディスプレイ装置用結晶化ガラスとされるガラス組成物であって、下記酸化物基準のモル%表示で、 SiO_2 を61.5～72%、 Al_2O_3 を1～5.5%、 P_2O_5 を0.5～3%、 ZrO_2 を0.5～3%、 Li_2O を20～35%、 K_2O を0～5%を含有し、 P_2O_5 および ZrO_2 の含有量の合計($\text{P}_2\text{O}_5 + \text{ZrO}_2$)が1.7～5%であって着色成分を含有しないガラス組成物。
- [請求項7] SiO_2 が62～68%、 Al_2O_3 が1～3%、 P_2O_5 が0.5～2%、 ZrO_2 が0.5～2%、 Li_2O が25～30%、 K_2O が0～3.5%、 $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{ZrO}_2$ が1.7～3.5%である請求項6に

記載のガラス組成物。

[請求項8] K_2O が1%以上である請求項6または7に記載のガラス組成物。

[請求項9] $P_2O_5 + ZrO_2$ が2%以上である請求項6、7または8に記載のガラス組成物。

[請求項10] 結晶化してディスプレイ装置用結晶化ガラスとされるガラス組成物であって、請求項6～9のいずれかに記載のガラス組成物に着色成分を含有させたガラス組成物。

[請求項11] 請求項6～10のいずれかに記載のガラス組成物を結晶化して得られたディスプレイ装置用結晶化ガラス。

[請求項12] $Li_2Si_2O_5$ 結晶が析出している請求項1、2、3、4、5または11に記載のディスプレイ装置用結晶化ガラス。

[請求項13] 破壊靱性値 K_{IC} が $1.2 MPa \cdot m^{1/2}$ 以上である請求項1、2、3、4、5、11または12に記載のディスプレイ装置用結晶化ガラス。

[請求項14] 厚み1mmにおける波長400～800nmの光の透過率が50%超である請求項1、2、3、4、5、11、12または13に記載のディスプレイ装置用結晶化ガラス。

[請求項15] 厚み1mmにおける波長400nmの光の透過率が50%超である請求項1、2、3、4、5、11、12、13または14に記載のディスプレイ装置用結晶化ガラス。

[請求項16] 請求項1～5又は11～15のいずれかに記載のディスプレイ装置用結晶化ガラスからなるカバーガラスを備えたディスプレイ装置。

[請求項17] 請求項16に記載のディスプレイ装置を備えたモバイル機器。

[請求項18] 下記酸化物基準のモル%表示で、 SiO_2 を61.5～72%、 Al_2O_3 を1～5.5%、 P_2O_5 を0.5～3%、 ZrO_2 を0.5～3%、 Li_2O を20～35%、 K_2O を0～5%を含有し、 P_2O_5 および ZrO_2 の含有量の合計($P_2O_5 + ZrO_2$)が1～5%であるガラスであって結晶化第2ピーク温度 T_2 が755℃超であるもの

を、そのガラス転移点を T_g として $(T_g + 40^\circ\text{C}) \sim (T_g + 100^\circ\text{C})$ の温度に1時間以上保持し、その後 $(T_2 - 70^\circ\text{C}) \sim (T_2 - 5^\circ\text{C})$ の温度に1時間以上保持して結晶化することを特徴とする結晶化ガラスの製造方法。

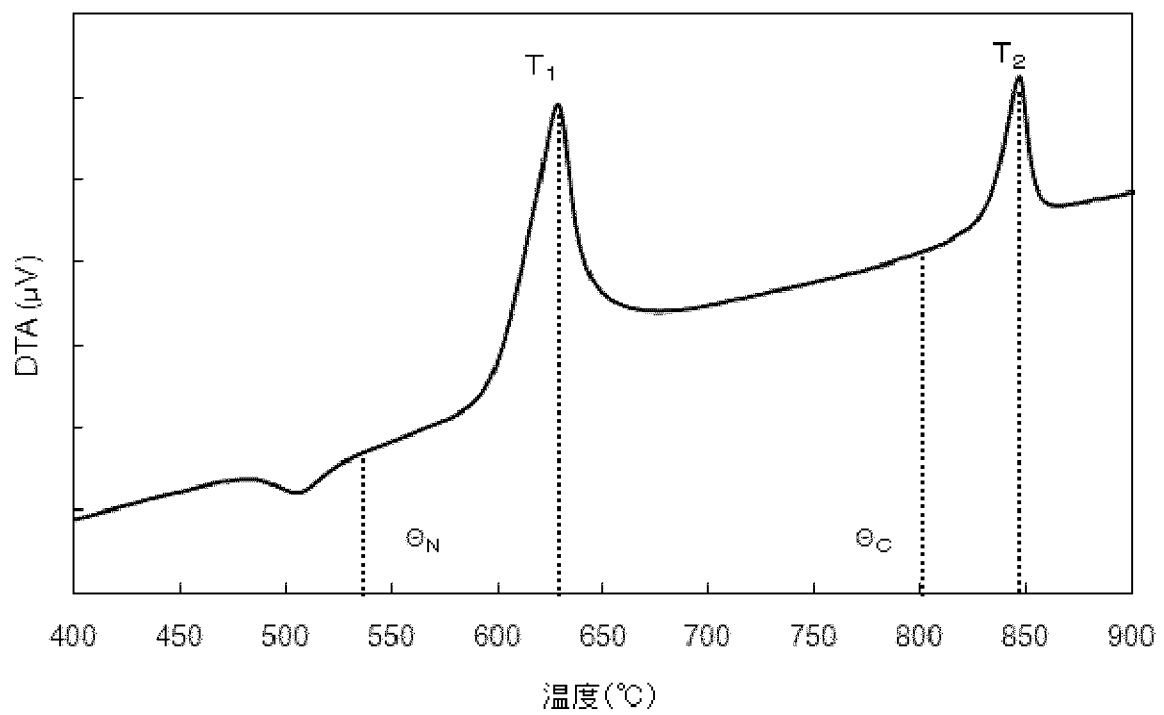
[請求項19]

下記酸化物基準のモル％表示で、 SiO_2 を62～68％、 Al_2O_3 を1～3％、 P_2O_5 を0.5～2％、 ZrO_2 を0.5～2％、 Li_2O を25～30％、 K_2O を0～2.5％を含有し、 P_2O_5 および ZrO_2 の含有量の合計 $(\text{P}_2\text{O}_5 + \text{ZrO}_2)$ が1.5～3.5％であるガラスを、そのガラス転移点を T_g として $(T_g + 40^\circ\text{C}) \sim (T_g + 80^\circ\text{C})$ の温度に1時間以上保持し、その後750～820℃の温度に1時間以上保持して結晶化することを特徴とする結晶化ガラスの製造方法。

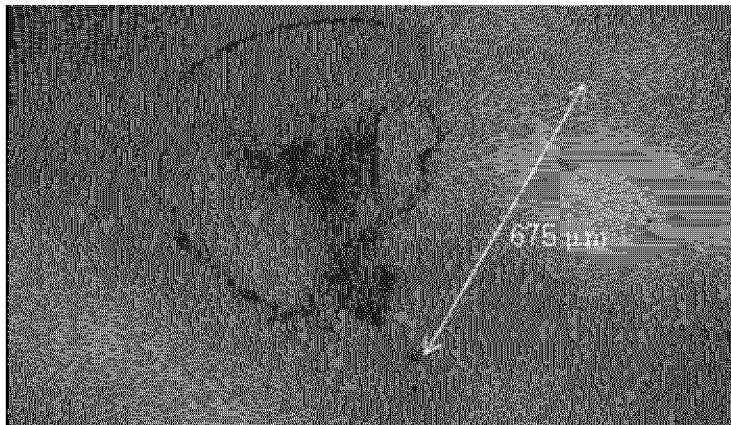
[請求項20]

T_g が520℃未満である請求項18または19に記載の結晶化ガラスの製造方法。

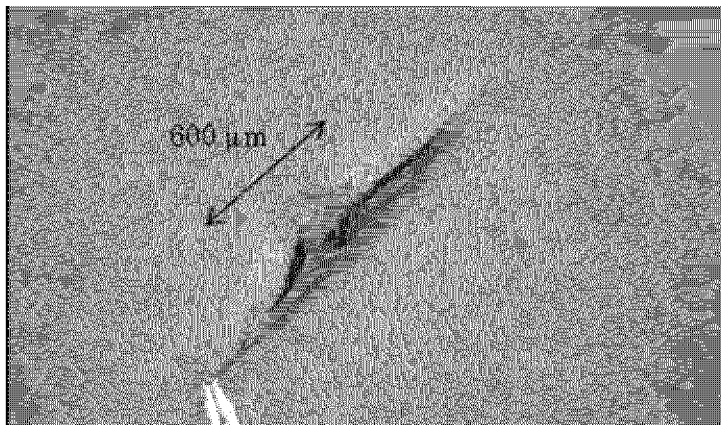
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/055279

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C10/04 (2006.01) i, G09F9/00 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C03C1/00-14/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

INTERGLAD

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2001-035417 A (Ohara Inc.), 09 February 2001 (09.02.2001), claims 8 to 10; paragraphs [0027] to [0037], [0087]; examples 4, 7 to 9 (Family: none)	1-17 18-20
Y	JP 03-174340 A (Hoya Corp.), 29 July 1991 (29.07.1991), page 6, upper left column, line 2 to upper right column, line 8 & US 5066619 A	18-20

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 May, 2012 (16.05.12)

Date of mailing of the international search report
29 May, 2012 (29.05.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/055279

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention of claim 1 does not have novelty and a special technical feature since the invention is disclosed in the following document 1, and consequently, the invention of claim 1 does not comply with the requirement of unity.

The inventions of claims indicated below are relevant to a main invention group.

Claims 1-5 and 12-17

Document 1: JP 2001-035417 A

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C03C10/04(2006.01)i, G09F9/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C03C1/00-14/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

INTERGLAD

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2001-035417 A (株式会社オハラ) 2001.02.09, 請求項 8-10, [0027]-[0037], [0087], 実施例 4, 実施例 7-9 等 (ファミリーなし)	1-17 18-20
Y	JP 03-174340 A (ホーヤ株式会社) 1991.07.29, 第 6 頁左上欄 2 行- 右上欄 8 行 & US 5066619 A	18-20

C 欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16.05.2012

国際調査報告の発送日

29.05.2012

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山田 貴之

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

4 T

4425

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明は、下記の文献1に記載されているから、新規性がなく、特別な技術的特徴を有さず、事後的に単一性の要件を満たさない。

以下に示す請求項に係る発明が主発明である。

請求項1-5, 12-17

文献1: JP 2001-035417 A

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。